

assimiliren vermögen? Die Verbrennungsvorgänge reichen nicht aus, um daraus die Entstehung so grosser Mengen zu erklären, wenn auch diese Processe in früherer Zeit zahlreicher und stärker waren. Kurz es spricht Alles dafür, dass das flüchtige Alkali durch Verdunstung, die bei der intensiveren Wärme höchst energisch erfolgen musste, dass die salpetrige und Salpetersäure sich auf die Gesteine zersetzend warfen und dadurch verschwanden, während das Ammoniak namentlich von den Thonablagerungen festgehalten wurde. In vereinzeltten Fällen erhielt sich die Salpetersäure und trat an ein fixes Alkali, wie Natron, so dass dadurch Natronsalpeter entstand.

Aus alle diesem geht die grosse Tragweite der Schönbein'schen Entdeckung hervor, deren Richtigkeit zwar nur durch den Versuch zum Theil gesichert, indess durch Induction weiter dargethan ist.

---

### XIII

#### Notizen.

##### 1) Eine galvanische Kette mit Pikrinsäure

hat Em. Duchemin angewendet (Compt. rend. t. 64, p. 760). Es wurde ein Bunsen'sches Element anstatt mit Salpetersäure mit einer wässerigen Lösung von einigen Grammen Pikrinsäure angefüllt. Anstatt der verdünnten Schwefelsäure kann man auch eine Salzlösung verwenden. Fügt man überdiess noch einige Tropfen Schwefelsäure zu der Pikrinsäure, so steigert sich die Stärke des Stroms.

Diese Kette lässt sich sehr gut bei Läutewerken, zur Uebertragung von Depeschen verwenden. Der Vortheil dieser Kette ist der, dass sie keine Dämpfe entwickelt.

---

##### 2) Auf die Durchsichtigkeit des rothglühenden Eisens.

eine den Praktikern schon bekannte Eigenschaft, macht Secchi aufmerksam (Compt. rend. t. 64, p. 778).

Es wurde beobachtet, dass bei einer im starken Roth-

glühen befindlichen schmiedeeisernen Röhre man deutlich im Innern derselben eine schwarze Ader erkennen konnte, herrührend von einem Risse, der beim Schweissen offen geblieben war. Aus dem Versuche ergiebt sich, dass das rothglühende Eisen mindestens bis zur Tiefe von einem halben Centimeter durchsichtig ist. Der Vf. glaubt, dass diese Eigenschaft des Eisens in engem Zusammenhange stehe mit den Erscheinungen der Durchdringlichkeit, die man bei demselben beobachtet hat.

---

### 3) Ueber die Absorption der Kohlensäure durch einige Oxyde.

Von

J. Kolb.

(Compt. rend. t. 64, p. 861.)

Man ist ganz allgemein der Ansicht, dass Kali, Natron, Baryt, Kalk und Magnesia unter allen Umständen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Reiner wasserfreier Kalk, den man fein zerrieben und ausgebreitet in einem Strom von trockenem Kohlensäuregas bringt, nimmt, wie ich gefunden, selbst nach einem Monate kein Gas auf und zeigt noch das anfängliche Gewicht. Wiederholte Versuche gaben ganz dasselbe Resultat.

Aehnliche Versuche wurden mit wasserfreiem Kali, Natron, Baryt und Magnesia angestellt und alle diese Basen gaben dasselbe negative Resultat. Es schien also, als ob Kohlensäure nur von den wasserhaltigen Basen durch einen Substitutionsprocess aufgenommen würde. Deshalb wurde dieselbe Versuchsreihe mit den Hydraten wiederholt.

Fein gepulvertes Kalkhydrat, das bei 120° getrocknet, also von allem anhängenden Wasser befreit war, wurde einen Monat lang mit trockner Kohlensäure behandelt und hatte nach diesem Zeitraume sein Gewicht nicht verändert.

Magnesiahydrat und Barythydrat verhielten sich unter denselben Umständen genau ebenso. Selbst frisch geschmolzenes Kalihydrat und Natronhydrat machten hiervon keine Ausnahme. Dagegen absorbirten dieselben Stücken Kohlensäure, sobald man letztere, um sie mit Feuchtigkeit zu sättigen,

durch Waschflaschen gehen liess. Bei Baryt, Kalk und Magnesia geschah die Absorption langsam, sie wurde jedoch bedeutend beschleunigt, wenn man diese Körper noch mit Wasser anfeuchtete.

Es muss bei diesen Erscheinungen das Wasser die Rolle eines Lösungsmittels spielen, wie mir aus Folgendem hervorzugehen scheint.

Unter übrigen gleichen Umständen ist die Kohlensäureaufnahme um so viel langsamer, als das Oxyd in Wasser weniger löslich ist. So wird Baryt viel schneller in kohlensaures Salz verwandelt, als Kalk und letzterer schneller als Magnesia, während in klarer wässriger Lösung die Umwandlung bei allen 3 Körpern gleich schnell vor sich geht. Die Bindung von Kohlensäure in demselben Zeitraum ist ferner bei jeder von diesen Basen proportional der zu den Hydraten gefügten Wassermenge.

Die Absorption hört aber augenblicklich auf, wenn man die Substanz oder das Gas trocknet. Die Bindung der Kohlensäure bei den Alkalien und alkalischen Erden scheint also nur durch die gelöste Basis zu geschehen.

Bei Kalk, Baryt und Magnesia wandelt sich das gelöste Oxyd in unlösliches kohlensaures Salz um; diess Wasser, was es abgiebt, löst wieder eine neue Portion des unveränderten Oxyds und so wandelt sich nach und nach die ganze Masse um. Bei Kali und Natron ist die Erscheinung eine andere. Ist nur wenig Wasser vorhanden, so bindet das entstandene Carbonat einen Theil des Wassers, um zu krystallisiren, und die Absorption hört deshalb bald auf.

Mehrere Chemiker nehmen an, dass bei Einwirkung von feuchter Luft auf Kalk bei einem gewissen Zeitpunkte ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{CaOCO}_2, \text{CaOHO}$  vorhanden ist. Ich habe jedoch bei zahlreichen Versuchen nie ein ähnliches Resultat erhalten. Stets erhielt ich neutrales Salz.

---

#### 4) Mineralquelle von Sauerbrunn bei Wiener Neustadt.

Die Analyse dieser Quelle ist von Dr. Reiner in Redtenbacher's Laboratorium ausgeführt worden.

Die Quelle ist ein alkalischer erdiger Sauerling und enthält in 10,000 Theilen:

Bestandtheile	In 10,000 Th. Wasser
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,572
Schwefelsaures Natron . . . . .	3,874
Chlor-Natrium . . . . .	0,766
Chlor-Lithium . . . . .	0,0072
Kohlensaures Natron . . . . .	0,190
Kohlensaurer Kalk . . . . .	5,117
Kohlensaure Magnesia . . . . .	4,843
Kohlensaures Eisenoxydul . . . .	0,124
Kohlensaures Manganoxxydul . . .	Spuren
Phosphorsäure und Thonerde . . .	0,088
Kieselsäure . . . . .	0,348
Organische Substanz . . . . .	0,600
Kohlensäure, halbgebunden . . . .	4,914
Kohlensäure, frei . . . . .	19,552
Summe der fixen Bestandtheile:	
gefunden	15,907
berechnet	16,491

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

#### u) Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf einige aromatische Aldehyde

hat V. Louguinine Versuche angestellt (Compt. rend. t. 64, p. 185). Cuminaldehyd frei von Cymen (der unter 190° destillirende Theil wurde entfernt, der Rückstand mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt, und die erhaltenen Krystalle mit kohlensaurem Natron zersetzt) wurde mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengebracht. Schon in der Kälte trat eine so heftige Reaction ein, dass durch die Wärmeentwicklung ein grosser Theil der Producte verharzte. Anstatt Phosphorsäure wurde jetzt geschmolzenes Chlorzink angewendet. In der Kälte trat hierbei keine Reaction ein, erst bei stärkerem Erhitzen begann die Einwirkung unter Aufsieden der Flüssigkeit. Nach mehrmaliger Behandlung mit

Chlorzink hatte die Flüssigkeit den Aldehydgeruch vollständig verloren und verband sich nicht mehr mit saurem schwefligsauren Natron. Um alle Spuren von sauerstoffhaltiger Substanz zu zerstören, wurde die Flüssigkeit mehrmals über Natrium rectificirt. Die Hauptmasse destillirte zwischen 172 bis 175° über. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber.	Gef.
C =	89,55	89,02
H =	10,45	11,02

Die Flüssigkeit ist demnach Cymol  $C_{10}H_{14}$ .

Bittermandelöl gab weder mit Chlorzink noch mit wasserfreier Phosphorsäure eine Reaction. Nach zwei Destillationen des Bittermandelöls mit Phosphorsäure blieb das Benzaldehyd noch unverändert und verband sich mit saurem schwefligsauren Natron.

#### 6) Leuchtgas aus Petroleumrückständen.

Prof. Schrötter hat der Wiener Akademie eine von dem Privat-Assistenten Herrn Franz Reim im Laboratorium der Chemie am k. k. polytechnischen Institute ausgeführte Analyse eines, aus Petroleumrückständen mittelst des Hirzel'schen Apparates erzeugten Leuchtgases vorgelegt, deren Resultate folgende sind:

100 Vol. dieses Gases enthalten

Aethylengas . . . .	17,4 *)
Sumpfgas . . . .	58,3
Wasserstoffgas . . .	24,3
	<hr/> 100,0

Photometrische Bestimmungen haben ergeben, dass die Leuchtkraft dieses Gases 3mal grösser ist als jene des gewöhnlichen Steinkohlengases.

Quantitäten von Gas (der englischen Gesellschaft und von aus Petroleumrückständen erzeugtem), welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, brauchen zur vollständigen Verbrennung:

---

\*) Bei hier angestellten Versuchen zeigte sich das aus Petroleumrückständen erhaltene Gas reich an Acetylen. E.

	bei Steinkohlengas	bei Petroleumgas
Luft . . .	1 Vol.	0,546 Vol.
und geben:		
$\Theta\Theta_2$ . . .	1 "	0,548 "
$H_2\Theta$ . . .	1 "	0,431 "

In demselben Verhältnisse stehen daher auch die Mengen des zurückbleibenden Stickstoffs.

Die von Gasvolumen, welche gleiche Lichtintensitäten in der gleichen Zeit liefern, erzeugten Wärmemengen verhalten sich nahezu für Steinkohlengas und Petroleumgas wie  $1 : \frac{1}{3}$ .  
(Anz. d. Wien. Akad.)

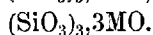
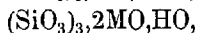
### 7) Ueber die isomeren Zustände der Kieselsäure.

Die Beobachtungen über die Kieselsäure von Sainte Claire Deville und H. Rose haben E. Fremy (Compt. rend. t. 64, p. 243) veranlasst, zu untersuchen, ob die Isomerie der Kieselsäure durch eine Verschiedenheit ihrer Aequivalente bedingt sei, und es ist ihm gelungen, eine solche nachzuweisen, so dass es nöthig wird, den beiden Kieselsäuren besondere Namen zu ertheilen. Die Säure, welche aus Fluorsilicium entsteht, nennt Fremy Metakieselsäure, während die dem Quarz entsprechende den Namen Kieselsäure beibehält. Beiden Säuren entspricht eine Reihe von Salzen, die sich von einander bestimmt unterscheiden. Die Metakieselsäure bildet mit Alkalien Salze, die nicht krystallisirt, gummiartig und in Wasser löslich sind; um sie zu erhalten, muss man sie aus ihren Lösungen mit Alkohol fällen. Wasser spielt in gewissen Metasilicaten eine ähnliche Rolle wie in den Verbindungen der Metazinnsäure mit Alkalien: beim Rothglühen wird das Wasser ausgetrieben und es scheiden sich theilweise Säure und Base.

Die hauptsächlichsten Eigenschaften der Metasilicate der Alkalien sind folgende. Mit einer Säure versetzt, geben sie ein Hydrat, das sich in der Rothglühhitze unter Abscheidung von wasserfreier Säure zersetzt, welche dieselbe Zusammensetzung wie der Quarz hat, die sich aber in verdünnten Alkalien selbst nach längerem Glühen löst.

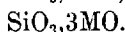
Die Metakieselsäure ist dreiatomig; ihr Hydrat hat die

Formel  $(\text{SiO}_3)_3, 3\text{HO}$ ; diese  $3\text{HO}$  können successiv durch äquivalente Menge Basis ersetzt werden, so dass folgende Reihen von Salzen entstehen:



Die Kieselsäure unterscheidet sich von der Metakieselsäure durch ihre Eigenschaften, durch ihr Aequivalent und durch die Natur ihrer Salze.

Ihr Aequivalent lässt sich durch die Formel  $\text{SiO}_3, 3\text{HO}$  ausdrücken. Sie ist dreiatomig wie die Metakieselsäure; mit Basen bildet sie folgende Reihen von Salzen:



Diese drei Reihen von Salzen gehen auch unter sich Verbindungen ein.

Die Metasilicate und Silicate der Alkalien enthalten überdiess noch Krystallwasser, welches jedoch nicht die Rolle einer Basis spielt.

Die Silicate der Alkalien und vor allen das Natronsalz unterscheiden sich von den Metasilicaten durch die Fähigkeit zu krystallisiren. Sie verlieren beim Erhitzen ihre Löslichkeit in Wasser nicht wie die Metasilicate. Beim Behandeln mit Säuren erhält man aus den Silicaten ein Hydrat, welches man mit dem Hydrat der Metakieselsäure verwechseln könnte, das aber nach dem Rothglühen eine wasserfreie Säure liefert, die sich in Alkalien nicht löst, während wasserfreie Metakieselsäure sich augenblicklich darin löst.

Das Kieselsäurehydrat vereinigt sich mit Säuren zu Verbindungen, die sich viel stabiler zeigen als die entsprechenden Metakieselsäureverbindungen.

Die Silicate der Alkalien erhält man durch Glühen von Quarz mit einem Ueberschuss von Alkali oder durch Einwirkung überschüssiger Basis auf die Metasilicate.

Das sehr leicht krystallisirende Natronsalz hat die Formel  $(\text{SiO}_3)_2, 3\text{NaO}, 27\text{HO}$  und ist von Fritzsche beschrieben worden. Man kann es, abgesehen von seinem Wasser-

gehalt, als einen Natronpyroxen betrachten. Nach Des Cloizeaux zeigen die Krystalle die grösste Aehnlichkeit mit denen des Rhodonit,  $(\text{SiO}_3)_2, 3\text{MnO}$ .

Unter dem Einfluss des Wassers bildet es zuerst verschiedene Hydrate, dann zersetzt es sich in Natronsilicate, welche in die erste und zweite Reihe gehören.

Ich erhielt ein Salz, das man wasserfrei gedacht, als einen Natronperidot ansehen könnte, von der Formel  $\text{SiO}_3, 3\text{NaO} + aq$  durch anhaltendes Glühen von Quarz mit überschüssigem Natron, das aus stark alkalischer Lösung krystallisirt. Das Salz ist zerfliesslich, durch Wasser wird es unter Abscheidung von freiem Natron und Bildung von Silicaten, die zu den beiden ersten Reihen gehören, zersetzt, in denen das Alkali durch eine äquivalente Menge Wasser ersetzt ist.

### 8) Gerbsäuren.

Im Anschluss an die früher publicirte Arbeit „über einige Gerbsäuren“ theilt Herr A. Grabowski einige Beobachtungen „über die Gerbsäure der Eichenrinde“, Herr O. Rembold die Ergebnisse einer „Untersuchung der Bestandtheile der Tormentillwurzel“ mit. (Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

Die Eichenrinde enthält demzufolge kein, oder nur Spuren von Tannin; der ihr eigenthümliche Gerbstoff ist amorph wie die früher beschriebenen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Phlobaphin, das Eichenroth, und Zucker zersetzt. Das Eichenroth hat die empirische Formel  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{14}$ , und giebt so wie das Kastanienroth, Filixroth und Ratanhiaroth bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die Tormentillwurzel enthält einen Gerbstoff, der sich dem in der Kastanienrinde vorhandenen ähnlich verhält und ohne Zuckerbildung in ein Phlobaphin übergeht, wenn man ihn mit verdünnten Säuren kocht.

Das letztere giebt nicht nur wie das Kastanienroth bei der Oxydation mit Alkalien Phloroglucin und Zucker, sondern hat auch dessen procentische Zusammensetzung, so dass es als damit identisch betrachtet werden kann.



Die Wurzel enthält ausserdem kleine Mengen Ellagsäure und grössere Mengen Chinovasäure.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

9) Ueber das Oxydationsproduct des Isodulcits, jenes eigenthümlichen Zuckers, den Hlasiwetz und Pfaundler aus dem Quercitrin abgeschieden haben, hat G. Malin (Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.) Mittheilung gemacht.

Die durch Salpetersäure daraus entstehende Säure steht zu anderen bekannten Verbindungen in folgender Beziehung:

$C_8H_{10}O_5$  Milchzucker,  
 $C_8H_{10}O_6$  Diglykoläthylensäure,  
 $C_8H_{10}O_7$  ?  
 $C_8H_{10}O_8$  Zuckersäure,  
 $C_8H_{10}O_9$  Isodulcitsäure.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

#### 10) Ueber das Verhalten einer Lösung von Campher in Steinöl gegen Kalium.

Herr Malin hat eine Beobachtung von Hlasiwetz weiter verfolgend gefunden, dass das Metall nicht blos, wie Baigny fand, den Wasserstoff des Camphers zu substituiren vermag, sondern weiterhin zur Bildung von Campholsäure Veranlassung giebt, wenn man den Process in der Hitze weiter führt.

Daneben entsteht Borneol und, wie es scheint, Cymol.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

#### 11) Camphersäure.

Hlasiwetz und Grabowski haben „das Verhalten der Camphersäure bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali“ untersucht und gefunden, dass sich hierbei constant Buttersäure oder Valeriansäure, ferner Pimelinsäure und eine amorphe, noch näher zu studirende neue Säure bildet, die vielleicht Oxycamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_8$ , ist.

Die Pimelinsäure entsteht so leicht und reichlich genug, dass man in der Camphersäure ein vortreffliches Material hat, sich für eine neue Untersuchung dieser Verbindung, über die

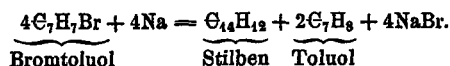
die vorhandenen Angaben nicht übereinstimmen, genügende Mengen zu verschaffen, eine Untersuchung, welche sich die Verfasser vorbehalten.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)

## 12) Ueber das Dibenzyl.

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. 100, 189) hat Fittig einen bei der Zersetzung des Monochlortoluols erhaltenen Kohlenwasserstoff nach seiner Krystallisationsart als Dibenzyl angesehen. Diess berichtigt der Vf. als irrthümlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, 158). Bei genauerer Berücksichtigung krystallisirt diess vermeintliche Dibenzyl aus Weingeist anders als das wirkliche Dibenzyl, nämlich in grossen dünnen Tafeln. Der Schmelzpunkt ist 119,5°, die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}$  und diese Eigenschaften sind identisch mit denen, welche Laurent für das Stilben und Märcker für das Toluylen angeben. Es bildet sich demnach in der angeführten Reaction nicht Dibenzyl, sondern Stilben, als Nebenproduct und das Hauptproduct ist Ditolyl.

Die Reaction, vermöge welcher sich nebenher Stilben bildet, veranschaulicht der Vf. so:



## 13) Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

F. Ullik hat in einer der Wiener Akademie vorgelegten Arbeit nachgewiesen, dass das schon vor langer Zeit von Anthon dargestellte Kalisalz  $KO, WoO_3 + 5HO$  eigentlich nicht existirt, sondern eine Verbindung ist, welche Kali und Natron enthält und die Zusammensetzung  $KO, 2NaO, 3WoO_3 + 14HO$  besitzt. Ferner werden mehrere neue, gewissen Molybdänsäureverbindungen analog zusammengesetzte Salze der Wolframsäure beschrieben, nämlich  $KO, WoO_3$ ;  $MgO, WoO_3 + 7HO$ ;  $NaO, 8WoO_3 + 12HO$  und wird über einige Resultate berichtet, die sich auf die Bildung von Doppelsalzen aus  $KO, WoO_3$  und  $MgO, WoO_3 + 7HO$  beziehen.

(Anz. d. Wien. Akad. N. 21. 1867.)